



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1937, 11(1): 55-60

ISSUE DATE:

1937-02-28

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46077>

RIGHT:

## 抄 録

## 1. 軌道中性子説

G. N. Lewis, Phys. Rev., 50, 857-60 (1936).

Fermi の研究以来、所謂緩速中性子（パラフィン等を通して中性子の速度を落したもの）が多数の元素によつて著しく吸収せられる事が見出された。例へば Li 或は B は中性子の速度にほぼ逆比例する割合にて中性子を吸収する。H は液体空気の温度のパラフィンを通した中性子を捕へて容易に重水素核を作る。

之迄多数の人々に依つて此の緩速中性子捕獲の現象に對する説明が提出せられたが、總ての人は此の現象を原子核内の變化に歸せしめて居た。著者は之に對して別の假説として、第一次的には緩速中性子の捕獲は原子核内に起るもので無く、原子核の周囲に核スピンと中性子のスピンとに依つて生ずる或る力場の爲に量子化せられた中性子軌道が存在するものと假定し、衝突せる中性子の有する運動エネルギーが軌道運動エネルギーに等しい場合、言換ふれば接近せる中性子の de Broglie 波の波長が中性子軌道の半径と或一定の比率を有するものゝみが最も良く吸収せられるものと考へた。故に或の中性子軌道より中性子が原子核の中心に落ち込む場合（而して放射能性元素を造る）は、中性子捕獲とは全く無關係な第二次的現象であると考えられる。又電子によつて占有せられた電子軌道の附近に在る中性子軌道には電子と中性子との相互作用の結果最も中性子の捕獲が行はれ易いと云ふ假定を置いた。即ち捕獲の確率は (1) 接近する中性子と中性子軌道との運動エネルギーの關係及 (2) 充された電子軌道の附近に於ける中性子軌道の存在に依つて支配せられる。

著者は此の假説によつて導き出される種々の結論と實驗事實との比較を行ひ、其説明を試みてゐる。就中 Halban 及 Preiswerk の實驗結果に依れば中性子の捕獲並に減速現象は中性子の通過する物質の化學的組成によつて影響せられる事あり、従て此の現象には物質分子は原子核としてよりも寧ろ分子全體として與つてゐるものと考へられ上の假説を支持するもののである。

(北川)

## 2. 電子衝突によつて HCl 中に生ずるイオンの質量スペクトル分析

A. O. Nier &amp; E. E. Hanson, Phys. Rev., 50, 722-26 (1936).

質量分光器は Yate, Smith 及び Vaghan によつて使用せられたものと同一構造である。イオン電流を分析するには Distad 及び Williams によつて記述せられた真空管擴大装置を用ひた。

質量スペクトルによれば、 $(\text{H}^{137})^+$ ,  $(\text{Cl}^{37})^+$ ,  $(\text{H}^{135})^+$ ,  $(\text{Cl}^{35})^+$ ,  $\text{HCl}^{37+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^{37+}$ ,  $\text{Cl}^{34+}$ ,  $\text{Cl}^{36+}$ ,  $\text{Cl}^-$  が觀察せられたが、 $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{HCl}^{34+}$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{HCl}^-$  は痕跡も見出せなかつた。

電子のエネルギーの函數としての電離效率曲線の形は、正イオンに關しては通常形であり、 $\text{Cl}^-$  に關する曲線も  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  中に於ける負イオンに見られる曲線と同一形である。

電離電壓及び電離に可能な過程に就ては、次表の如し。

觀測されたイオン	外見的電壓	可能な過程	最少計算エネルギー (Volt)
$\text{HCl}^+$	$12.9 \pm 0.2$	$\text{HCl} \rightarrow \text{HCl}^+$	
$\text{HCl}^{37+}$	$35.7 \pm 1.0$	$\text{HCl} \rightarrow \text{HCl}^{37+}$	
$\text{H}^+$	$18.6 \pm 0.3$	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}$	17.96
	$28.4 \pm 0.3$	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^{(4p)}$	26.85
$\text{Cl}^+$	$17.2 \pm 0.5$	$\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{H}$	17.38
	$21.3 \pm 0.5$	$\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{H}^{(4p)}$	
$\text{Cl}^{37+}$	$45.7 \pm 0.3$		
$\text{Cl}^{35+}$	160 (大約)		
$\text{Cl}^{34+}$			
$\text{Cl}^{36+}$			
$\text{Cl}^-$	1.2 (大約)	$\text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^-$	0.7

$\text{HCl}^+$  の外見的電壓  $12.9 \pm 0.2 \text{ Volts}$  は Barton の觀測値  $13.3 \pm 1.5 \text{ Volt}$  と一致する。又外見的電壓  $18.6 \pm 0.3 \text{ Volt}$  を有する  $\text{H}^+$  イオン群は  $\text{Cl}$  原子が勵起せられない過程と關係づけられる。上の過程に必要な最少エネルギーは  $4.42 (\text{HCl の解離熱}) + 13.54 (\text{H の電離電壓}) = 17.96 \text{ Volt}$  である。今觀測電壓が  $18.6 \pm 0.3 \text{ Volt}$  を示すのは分子が運動エネルギーを有するためである。同様に  $28.4 \pm 0.3 \text{ Volt}$  を有する  $\text{H}^+$  イオン群に就ては、解離の際に  $\text{Cl}$  原

子の励起を伴ひ、 $H+Cl$  (励起) に要するエネルギーは  $4.42+13.54+8.89$  ( $Cl$  原子最低励起エネルギー)  $=26.85\text{Volt}$  である。観測値  $28.4\pm 0.3\text{Volt}$  の差は、運動エネルギーを伴ふのと、 $Cl$  原子の更に高い励起によるものと考へられる。  $21.3\pm 0.3\text{ Volt}$  を有する  $Cl^+$  イオンに関しては、 $HCl^+(^2\Pi)$  の  $Ur$  反接曲線から生じたものと考へられる。

同位元素比に就ては  $HCl^{35}$ ,  $HCl^{37}$  夫々の電流曲線の値の高さの比から、 $Cl$  の同位元素の比が  $Cl^{35}/Cl^{37}=3.07\pm 0.03$  なることが計算される。又  $Cl^{39}$  が若し存在するとすれば、 $Cl^{35}$  に比して  $1/3000$  より少である。(石川)

### 3. $S_nI_4$ の融解熱と蒸気圧

G. R. Negish, J. Am. Chem. Soc.,  
58, 2293~6 (1936).

$S_nI_4$  の溶解度と分子内引力との関係を見る爲に融解熱と蒸気圧とを測定した。

方法：融解熱は "method of mixture" 即 "drop method" を用ひ蒸発熱は蒸気圧を測定してそれから計算した。蒸気圧は Smith 及 Taylor の用ひたと同様なる "click gage" を以て測定した。其の實驗値及實驗式は次に示す様である。

$$\log P_{\text{mm}} = 7.6571 - 297136/T - 36891/T^2$$

温度 °C	Obs. $P_{\text{mm}}$	Calc. $P_{\text{mm}}$
160.22	6.00	6.04
170.07	8.76	8.02
185.35	14.25	14.38
200.86	23.52	23.53
225.75	48.52	48.52
250.35	93.59	92.33

實驗結果とその考察：(1) 融解熱は  $4600\pm 20\text{cal}$  を得た。然るに此の値は先きに Hildebrand が第四族金属の臭化物及鹽化物の融解エントロピーと  $S_nI_4$  が  $CS_2$  に完全溶解したとしてその溶解度から計算して得たる値  $3860\text{cal}$  よりは遙に大である。茲に Hildebrand の値が過小なりと考へられる理由がある。即ち、ハロゲンの  $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$  の物理的性質、即ち融點、沸點及融解エントロピーなどの變化を注意すれば臭素より沃素への變化は鹽素から臭素への變化の方が遙に大なるを知れば其等第四族の四ハロゲン化物に於て融點、沸點、融解エントロピーなどの關係も同様に成立するだろう。實際に m.p. 及 b.p. に

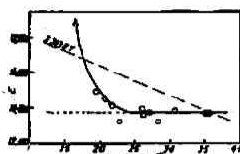
就きてはその關係は成立して居るから、沃化物の融解熱は鹽化物臭化物のそれよりも大なる事は成立するであらう。

此の結果として次の事を知る。即ち、内部引力は中心原子を圍むハロゲン原子に影響されるのであつて、中心原子にはあまり影響されないと云ふ事である。もし此が眞ならば  $S_nI_4$  が  $I_2$  への溶解度が  $CS_2$  へのよりも更に完全溶解をなすべきだと云ふ事である。之は實驗事實が然る事を致へて居る。 $S_nI_4$  の  $I_2$  への溶解度より計算すれば  $4250\text{cal/モル}$  である。Park 及 Dodd は  $4110\text{cal}$  として居るが之は pre-melting を起して居たものである。(2) 蒸発熱は  $13750\pm 50\text{cal/25}^\circ\text{C}$  なる値を得た。此の値は温度には無關係である。融解熱は融點 ( $144.5^\circ\text{C}$ ) に於て  $4600\pm 20\text{cal/mole}$  である。次に固體  $S_nI_4$  のモル熱容量は  $25^\circ\sim 144.5^\circ\text{C}$  間に於て  $0.8\%$  の差にて次式にて満足する。  $C_p=19.4-0.036T$ 。然るに液體に就いては m.p.  $\sim 170^\circ\text{C}$  に於て  $40.1\pm 0.5\text{cal/mole}$  なる値を得た。(根岸)

### 4. 反應速度に對する溶媒の影響

N. J. T. Pickles & C. N. Hinshelwood,  
J. Chem. Soc., 1353~57 (1936).

溶液内反應の反應速度に對する一般式  $PZe-E/RT$  [本誌8巻(抄)87; 9巻(抄)75参照] に於て、活性化以上の或る條件が満足せられると云ふ確率を表す因子  $P$  及び活性化エネルギー  $E$  が溶媒を變へる事により如何に變化するかを検した。反應としてピリジンと沃化メチルの結合と  $m$ -ニトロ・アニリンのベンゾイル化反應との二つを選び、トルエン、ベンゼン、クロロホルム等十數種の有機溶媒中に於て5種の温度 (温度範圍約  $75^\circ$ ) に付き反應速度を測定した。それより得られる  $E$  の値と  $100^\circ\text{C}$  に於ける速度恒数の對数との關係を圖示して見る。若し、溶媒により反應速度を異にする原因が  $E$  の差異によるものであれば、各點は  $-2.303RT$  の傾斜を有する直線上に集る。反對に  $P$  の差異のみが多く影響するものなれば、水平線上に集るべきである。(茲に、衝突數  $Z$  の相違より  $P$  の相違を考へる方が適當である。) 實際のピリジン、沃化メチル反應の結果を見るに圖の如く、( $m$ -ニトロ・アニリンのベンゾイル化反應に付ても略同様) (1) 溶媒の相違により  $P$  が異なる。或る場合、例へばベンゼン誘導體を溶媒とする場合



(左より右に行くに従ひ大體雙極子能率の大きな溶媒なり.)

には、これのみが反応速度の相違の原因の如く思はれるが、一般にはEも同時に異つてゐる。(2) 又、Pのみの異なる場合は反応速度は略溶媒の雙極子能率に比例する。(3) 尚E~log k 曲線は一定の型を取るものでなく、Eは活性溶媒(active solvent)では略一定であるが、より不活性な溶媒では急に大になる傾向があるに過ぎぬ。

反応速度に對する溶媒の影響は一般に上の如くである。先づ、Eの異なる事は考へられる。何となれば、Eは反応物質の極性の大小により影響される事が既に解つてゐるから、溶媒和作用を考へなくとも溶媒分子の極性の大小による外部條件の相違により同様な影響が與へられると考へてよい。Pと溶媒の極性の平行關係の説明として、反応物質の方向性に對する溶媒の影響が考へられる。又、溶媒は反応中間に出来る活性な複合物よりエネルギーを取り、反応物質に戻るのを防ぐ作用を有し、Pはその確率を示す。依つて、その複合物が有極性鹽であると考へれば説明がつく。然しPの變化が何に原因しようと、E~log k 曲線の形を説明するに特別な假設を要しない。我々は第三の分子が反応分子間のポテンシャル曲線を變形して活性化エネルギーを下げる事を知つてゐる。實際これが總ての接觸作用に於ける第一原因の一つである。扱て、單にかゝる方法にて下げ得るEの極限を考へ、Eがそれに達した後ではより活性な溶媒はPに作用する事が出来ると考へればよい。

(水渡)

## 5. 金屬を通しての瓦斯の擴散(IV)

### 高壓に於けるニツケルに對する

#### 酸素及び水素の擴散

C. J. Smithells & C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc. [A], 157, 292-302 (1936).

擴散速度Dに及ぼす壓力Pの影響は著者の前報【本誌9, 124 (昭和10年), 10, 52, 166, 248 (昭和11年) 参照】に於て次式によつてよく表はされる事が示された。

$$D = k \cdot \theta \cdot \sqrt{P}$$

茲に $\theta$ は吸着原子によつて覆はれた表面の分數であ

るから  $\theta = \frac{a\sqrt{P}}{1+a\sqrt{P}}$  で置換へられる(前報に於て  $\frac{aP}{1+aP}$  と置いたのを本報で訂正してゐる)。

扱て擴散現象は1)表面に於ける吸着、2)金屬内部への突入、3)金屬内部に於ける移動の3つの過程に分解して考へられる。低壓に於ては1)、即ち表面に於ける吸着量が擴散速度を支配するから、上式の如く $\theta$ の入つた速度式が考へられる譯であるが、壓力を充分大にすれば表面は完全に覆はれて了ふから $\theta=1$ なるのみならず $\sqrt{P}$ の項も恒數となつて圖の曲線2の如く擴散速度は壓力に無關係となるであらう。



著者は之を確める爲にニツケルに對する水素及び酸素の擴散を112氣壓迄壓力を増加せしめて實驗した結果、酸素に對しては900°Cに於て0.25mm以上の壓で壓力に無關係となつたが、水素の場合は248°, 400°Cに於て斯かる現象を認めず $\sqrt{P}$ の法則が常に成立する結果となつた。

酸素の場合0.25mm以上の壓では酸化膜の生成が認められるから、此場合壓力に無關係となつたのは上述の如き吸着の飽和によるのではなく、壓力を増せば酸化膜が成長するが、その下に接してゐる金屬表面に於ける酸素の濃度は變らぬとして説明出来る。

次に水素の場合、豫期に反して高壓に於て壓力に無關係とならなかつたのは次の如く説明せられる。即ち單原子膜は既に1氣壓以下(20cm)に於て完成されるが壓力が高くなると氣相から飛んで來た水素分子が吸着原子に衝突して運動のエネルギーを與へる機會が多くなり、その結果吸着原子が金屬内部へ突入し易くなると考へられる。之は擴散の活性化エネルギーが26.5kcalなるに對して此突入の活性化エネルギーが5kcalより大でないと考へられる事より推測される譯である。併し水素にアルゴンを加へて4~100氣壓にして實驗しても擴散速度に何等の影響を及ぼさなかつた事から、外部から衝突してエネルギーを與へる分子は同時に吸着されるものでなければならぬと云ふ事になる。此考への下に擴散速度の基本式を提出してゐるが、未だ試験的のものに過ぎない。

(窪川)

## 6. 酸化セシウム光電陰極の疲弊

P. W. Timofejew u. N. S. Kondorskaja, Phys.

Z. Sowjet., 9, 683~91 (1936).

この研究に依れば酸化セシウム光電陰極の性質は (1) 空氣中に於ては連続的に強光射入する場合は、光電流は次第に量を非可逆的に減じ、断続光の下では感度は殆んど減じない、(2) 窒素氣流中に於ては最初感度上昇して後可逆的な感度降下を示す。これは光波長の赤外の部分で著しく可視以下では殆んど起らぬ。加里—酸素皮膜に就ても同様の事がある。

今この感度減衰と時間との關係を圖で説明する爲に Suhrmann と Dempster の加里膜に與へた、

$$i = i_0 e^{P(1-q)St}$$

(S は光量, P は比例常数, q は面の感光中心の失はれる確率, t は時間,  $i_0$  は最初的光電流の強さ,  $i$  は t 時間後のそれ) この式は今の場合に當嵌らぬ。面の寄せられる度が違ふと考へて各素面に應ずる式を總和した式即ち、

$$i = \sum_i i_0 K e^{-P x_i (1-q) S t}$$

(K は素面に應ずる量) とするとよく合ふ。

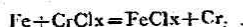
實際上の説明としてこの感度急降下は、 $C_s$  の酸化物の傍の遊離の  $C_s$  が價電子を失つて正となり、これが電場の強さを變じて感度を弱める。それ故底面の電氣抵抗が増大し光電子を金屬の酸化の助けとなり、電場の金屬表面に留る。この感度中心は  $C_s - O$  の近傍の遊離  $C_s$  がよき感度を示す。これが底面の不純な酸化せる銀面に依り寄せられる。(柳田)

## 7. 氣相と固相間に金屬原子の交換が起る反應に就て

Becker, Hertel u. Kaster, Z. physik.

Chem. [A], 177, 213~23 (1936).

ガス状の  $CrCl_3$  を含む  $H_2$  を 950~980°C に保つた鐵の表面を通過すると、次の反應を起し、氣相と固相間に金屬原子の交換を起す。



此の反應は勿論鐵表面に於てのみ起るが、生成した Cr 原子は上記の温度では單に鐵表面に沈着するだけでなく、更に鐵格子の内部へ擴散し、鐵原子は外部表面へ擴散して出る事が明になつた。かく反應と擴散の組合せに依つて生じた表面層は厚さ 1mm に及ぶ。又試料の鐵は此の反應に依つて容積を變化せ

ず、其の結晶格子の弛緩を起さない。先づ Debye-Scherrer の X 線分析法に依ると、此の層は體心立方格子の Cr-Fe 混晶 (20%Cr) から成り、且鐵中に Cr が侵入する際、鐵格子が擴大する事が解つた。此の層の Cr の分布は内部へ入るに従ひ次第に濃度を減ずるが、約 15% Cr 含量の所から急に Cr の量を減じ、遂に零になる。又種々の形や組成の鐵に就て上記の層を作り、組織を檢微鏡的に檢したが、皆殆んど同じで、試料の表面に平行に層を生じ、鐵の元の組織の微結晶は層中では殆んど完全に消失し、新微結晶を生じており、炭素は消失してゐる。Cr-Fe 混晶層と元の組織の間に甚だ薄い (厚さ  $\approx 0.01$  mm) 一つの中間層を發見した。混晶層が厚い程又鐵の炭素含量の多い程、中間層は明瞭に見えた。薄い中間層を苦心の末檢微鏡寫眞に撮る事が出来た。此れに依ると、Cr-Fe 混晶の最下層は結晶の空隙が増大し、此所だけ不均一な組織をなしてゐる。此の層の下に共融混合物の外観をなす甚だ薄い別な組織を發見した。事實此れは 90%Fe, 5%Cr 及 5%C の共融合金と一致する。此の下層が試料の鐵組織となつて Cr を殆んど含まない。共融合金層では C が 5% で試料中の含量より濃くなつており、且 Cr 含量は 5% の恒数を示す。此れが前記の層中の Cr 分布曲線を満足に説明してゐる。

Cr-Fe 混晶層は凡ての濃度と温度の稍後に完全に抵抗する、且錆びない。若し賤金屬や容易に能働となる金屬表皮に貴金屬又は不動性を示す金屬を上の方法で合金できるならば、甚だ重要な意義を上の方法は持つ事になる。それでやつて見たが、Ni, Co の表層に Cr を合金し得たが、銀の上に金、銅の上に銀を合金する事は、如何なる譯か成功しなかつた。

(仲田)

## 8. Cu 及び Ni 上の水素の van der Waals-, 活性化-, 原子吸着及びその光電效果に対する影響

O. I. Leypunsky, Acta Physicochim.

U. R. S. S., 2, 737~60 (1935).

著者は眞空中に於ける金屬の蒸發によつて作つた鏡様の Cu 或は Ni 膜の水素吸着を壓力  $5 \cdot 10^{-2} \sim 10^{-4}$  mm.Hg, 温度  $-183 \sim +100^\circ C$  に於て研究した。銅鹽より酸化銅を経て作つた還元銅の場合と異り上述の銅に於ては活性化吸着が起らなかつた。著者は

その原因が表面が鏡の如く滑かである事にあると考へて、多孔質にする爲に酸化還元を繰返した Cu 膜に就て實驗してみたがやはり活性化吸着は認められなかつた。著者は之を本實驗に用いた Cu が純粹であるので Sinterung を起し易い爲であると考えた。次に Ni に於ては低温及高温に於ける二種類の吸着が認められた。吸着熱として  $-183^{\circ}$  で  $4000\text{cal}$ ,  $0^{\circ}$  で  $13000\text{cal}$ ,  $100^{\circ}$  で  $16\sim 17000\text{cal}$  を得た。

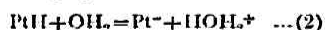
$-183^{\circ}$  に於ける實驗によると原子状水素 (熱したタングステンによつて作つたもの) は Cu, Ni のいづれにもよく吸着される。吸着された水素原子は温度が高いと直ちに脱着するが  $-100^{\circ}\text{C}$  では徐々に脱着するからその速度を測定する事が出来る。Langmuir は吸着された水素原子は金属表面上を泳動して他の水素原子と衝突し再結合して脱着するものと考へてゐる。著者は脱着速度測定の結果それが水素原子に關して二次の式を満足する事を見出し Langmuir の考へに實驗的根拠を與へ得たと云つてゐる。

次に水素の吸着が光電放果に及ぼす影響を調べてゐるが、Ni の場合に van der Waals- 及び活性化吸着は光電放果に何等影響を與へないが、豫め氣相中で水素原子を作り之を吸着せしめた時は光電放果に變化が認められた。この事から著者は Ni に對する水素の活性化吸着は原子吸着ではないであらうと想像してゐる。又著者は活性化吸着を活性化擴散に結びつける説に賛成してゐる。(田村)

#### 9. 白金及白金電極を觸媒とした水素の活性化

Eley & Polanyi, Trans. Farad. Soc., 32, 1338~97 (1936); Calvin, ibid, 32, 1428~36 (1936).

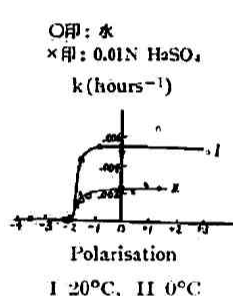
溶液から電解に依つて水素を發生せしめる過程は、普通次の如く考へられる。



(1) 或は (2) の何れが此の反應の速度決定の因子であるかに就いては、古來種々の説がある。本報では此れを決定する爲め白金黒を觸媒として重水素と水の交換反應と p-H<sub>2</sub> 轉移反應を比較してゐる。それによると、交換反應は水に HCl を加えると、促進され、KOH を加えると速度は著しく減少する。パラ水素轉移反應と比較すると、何時も轉移の方が交換より 2—3 倍速くなる。此れから見ると、兩者は同一の性質の反應で前述の (1) の方が決定反應と見

られる。2—3 倍速くなるのは、Fajans が前に比較した  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$  とパラ轉移反應の時と同じく、兩同位元素の零度エネルギーの差に依て説明し得る。次にアルコールと重水素との交換反應と轉移反應を比較すると、此の場合は大體同じ速度となる。此の時 2—3 倍の差がないのは如何なる譯か解らないが、何れにしても (1) 即ち水素分子の接觸解離が速度決定の因子と云ふ結論になる。然も此れが溶液の性質と酸性度に依つて影響される爲には、水素分子が解離する transition state は homopolar な物でなく、水素イオンか或は強く polar な Pt-H bond に與る H-atoms でなければならぬとしてゐる。

更に Calvin は觸媒の白金黒を電極となし種々の電位差の交換反應に對する影響を調べた。此の結果が圖で、甚だ複雑で十分説明が出来ない。圖から先



づ第一に解る事は比較的小なる cathodic polarisation は速度を大いに減ずるが比較的大なる anodic Polarisation は速度に影響しない事である。此れは上述の (1) 或は (2) の何れを決定反應とするも説明が出来ない。然し、(1) も (2) も共に重要な反應で大體兩者は同じ程度の速度を持つが、觸媒電極の僅かの變化 (分極其の他) が何れかを優勢にすると云ふ Hammett の考へと相容れ得る。尚分極が (1) の反應の活性化熱に影響する爲めには、M-H 或は M-H<sub>2</sub> (M: 金屬) の構造が Polar でなければならぬ。此れは Suhlman 等の金屬の熱及光電子的性質に對する吸着ガスの影響に關する研究から承認せられる所である。尚著者は分極に依つて影響せられる活性化熱以外の因子の可能性を認め此れを研究しつつあると云つてゐる。尚著者は交換が抑制される電極電壓では轉移反應は促進される結果を定性的に得た。

(仲田)

#### 10. ジメチル水銀の光分解に依る

##### エアロゾルの生成

J. Harms u. G. Jander, Kolloid-Z.

77, 267~9 (1936).

先に G. Jander と A. Winkel が鐵ペンタカーボ



ニールの蒸氣に光を當て、酸化鐵のエアロゾルを得てゐる。一般に光化學變化を利用してエアロゾルを作る方法は均一に分散し、且つ粒子の小なるものを得られるので實驗に好都合である。

秤量したデメタル水銀のエーテル溶液を小皿に入れそれを、0.5 cbm 大の立方型の容器中で少しく加熱して蒸發させ、プロベラで蒸氣濃度を均一にし、然るのち外部より水銀燈で2分乃至10分照射する。デメタル水銀は光分解を起して、水銀のエアロゾルを得る。このゾルは非常に微粒子で且つ大きさが一定である。デメタル水銀は 98°C で沸騰し、室温で充分な蒸氣濃度を得られ、又空中の酸素、濕氣及び可視光線に安定であるので、エアロゾルの研究に最も都合がよい。

このゾルの性質を表に示す。

	保存時間(分)	mg/m <sup>3</sup> 濃度	粒子数/m <sup>3</sup> ×10 <sup>12</sup>	平均の重さ ×10 <sup>-13</sup> g
I	10	16.0	6.9	2.3
	60	9.9	2.8	3.5
	120	9.0	1.9	4.7
II	10	3.5	5.8	0.64
	60	2.3	2.7	0.85
	120	1.6	1.4	1.14
III	10	1.8	4.3	0.42
	60	0.7	2.2	0.32
	120	0.5	1.4	0.36

この表より、實驗の範囲内では、粒子数は大體初期濃度には無關係であること及び平均粒子重量は他の方法に依り作られたゾルに比して、非常に小であり、(50~120×10<sup>-13</sup>g の物が多い。) 且つ初期濃度の大なるもの程大であることが分る。(八木)

#### 11. コロイドの構造と赤外吸収スペクトル

S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur u. M. P. Rajpal,  
Kolloid-Z., 77, 281~6 (1936).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Au の五種のコロイドの赤外吸収スペクトルを觀測して、その水中に於ける状態を研究する事が目的である。裝置は Hilger の赤外分光器、光源にはネルンストランプを、測定には Boys のラジオメーターを用ひて、二個の同型の

容器に純水とコロイド溶液を入れ、赤外線の透過度を比較した。得られた結果を要約すると、次表の如くである。

ゾル	極大吸収の位置 (μ)			
水	0.97	1.2	1.50	1.98
1. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.2		1.6
2. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	1.2		1.62
3. SnO <sub>2</sub>	0.98	1.06	1.2	1.6
4. SiO <sub>2</sub> frisch	1.0	1.2	1.26	1.6
5. Gel SiO <sub>2</sub> frisch	1.0	1.18	1.24	
6. SiO <sub>2</sub> Alt	1.0	1.2		1.48
7. Gel SiO <sub>2</sub> Alt	1.0	1.18		
8. Au	1.0	1.18	1.48	1.92

即ち水の吸収と大體相似した位置に吸収の極大が存在するが、然し多少位置の移動のあること。殆んど全てのゾルが 0.9~1.3μ 及び 1.55~1.75μ の間では純水より透過度が小になり、1.3~1.55μ 及び 1.75μ 以上の間では透過度が増してゐること。第三に表中の 3, 4, 5 には水には見られぬ、吸収の現はれることである。Collins の水溶液の研究結果に依れば、溶液の透過度及び帯極大の移動は、水の Mono-, Di-, Tri-hydromolekülen 間の平衡が、溶質を入れることに依り、亂される爲で、もし水の分子構造が複雑になれば、吸収極値は長波長の方へ移動し、又 Depolymerisationseffekt に依つて帯は波長の短い方へ移動す。事實コロイド粒子が Hydration して複合物を作る SiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> の如きゾルでは、帯は波長の長い方へ、又 Hydration の起らぬ Au ゾルでは逆に水分子の Depolymerisationseffekt に依り、波長の短い方へ移動してゐる。

SiO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub> のゾルは親水ゾルに屬し、粒子が水と結合する傾向が強い爲に、結合せずに居る水分子は少く、したがつて、粒子に特有な振動が現はれる。然るに疎ゾルである As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au 等にはかゝる振動が現はれない。又 SiO<sub>2</sub> ゾルで日數の経過した古いゾルでは、粒子と結び付かない水分子が増加する爲に、この特有の帯は水の振動に掩はれて、消失してしまふ現象が見られる。(八木)